Über das Verhalten hochchlorierter Verbindungen gegenüber Grignardreagenzien.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Siegfried Artmeyer

geboren am 14.3.1930 in Neustadt/Aisch

Würzburg 1957

Über das Verhalten hochchlorierter Verbindungen gegenüber Grignardreagenzien.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Siegfried Artmeyer

geboren am 14.3.1930 in Neustadt/Aisch

Würzburg 1957

Über das Verhalten hochchlorierter Verbindungen gegenüber Grignardreagenzien.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Siegfried Artmeyer

geboren am 14.3.1930 in Neustadt/Aisch

Würzburg 1957

Eingereicht am:

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 12. 57

1. Berichterstatter: Prof.Dr.A.R o e d i g

2. Berichterstatter: Prof.Dr.F.G.F i s c h e r

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1954 bis April 1957 im Chemischen Institut der Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.A.Roedig ausgeführt.

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß die gemachten Angaben der Wahrheit entsprechen, und ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Tiefen Dank schulde ich meinem verehrten Lehrer für die vielfältigen Anregungen und die großzügige Unterstützung, der ich stets gewiß sein durfte.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Allgemeine Einleitung	1
II. Durchführung der Arbeit	
A. Umsetzungen mit Polychlorverbindungen der C_3-Reihe	
1) Untersuchungen am 1-H-Heptachlorpropan	6
2) Untersuchungen am 1-H-Pentachlorpropen-(2)	11
3) Untersuchungen am 2-H-Heptachlorpropan	13
4) Untersuchungen am Hexachlorpropen	16
B. Umsetzungen mit hochchlorierten α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen	18
III. Zusammenfassung der Ergebnisse	26
IV. Experimenteller Teil	
1) Darstellung der Ausgangsmaterialien	29
2) Allgemeine Arbeitsweise	30
3) Beschreibung der einzelnen Versuche	31
V. Literaturverzeichnis	53

I. Allgemeine Einleitung.

Bei der Verwendung von Grignardverbindungen zur aufbauenden Hydrierung an der Carbonylgruppe in Aldehyden, Ketonen oder Säureestern treten bei halogenierten Verbindungen oft nicht die normalerweise zu erwartenden Reaktionen ein. Besonders bei höher fluorierten bzw. chlorierten Substanzen stehen anomale Reaktionen im Vordergrund.

So gehen zum Beispiel Perfluorcarbonsäureester unter der Einwirkung von Grignardverbindungen nicht in tertiäre, sondern über Ketone in sekundäre Alkohole über: [1) 2) 3)]

$$CF_3\text{-}COOC_2H_5 + C_3H_7\text{-}MgBr \longrightarrow CF_3\text{-}CO\text{-}C_3H_7 + Mg(OC_2H_5)Br$$

$$CF_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}C_3H_7 + C_3H_7\text{-}MgBr \longrightarrow CF_3\text{-}\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}\text{-}C_3H_7 + C_3H_6 \longrightarrow CF_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}C_3H_7$$

Bei fluorierten Aldehyden liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. [4)] Perfluoracetaldehyd oder -propionaldehyd werden durch Grignardverbindungen, die selbst unter Abgabe zweier benachbarter H-Atome dehydriert werden können, zu primären Alkoholen reduziert. [3)]

$$C_2F_5\text{-}CHO + C_3H_7\text{-}MgBr \longrightarrow C_2F_5\text{-}CH_2OMgBr + C_3H_6 \longrightarrow C_2F_5\text{-}CH_2OH$$

Dieselben Effekte treten auch bei chlorierten Aldehyden auf. Chloral gibt mit Grignardverbindungen, die β-ständigen Wasserstoff enthalten, vorzugsweise Trichloräthanol. [5) 6) 7)] α,α,β-Trichlorbutyraldehyd liefert ebenfalls den primären Alkohol. [8)]

Dieses anomale Verhalten gewisser Halogencarbonylverbindungen bei der Einwirkung von Grignardreagenzien läßt sich durch induzierende Wirkungen des stark elektronegativen,

halogenierten Alkyls auf die benachbarte C=O-Gruppe erklären. Das Carbonyl-C-Atom bekommt dadurch einen verstärkt positiven Charakter, der die Reduktion ermöglicht. [3) 4)]

In besonderen Fällen bewirkt der Halogeneintritt in Carbonylverbindungen nicht nur eine Änderung des Reaktionsablaufes an der C=O-Bindung, sondern das Halogen nimmt selbst zusätzlich, oft ausschließlich, an der Reaktion teil.

So reagiert Chloraceton mit Grignardverbindungen, die stark elektronenabstoßende Gruppen tragen, an der C=O-Lücke und mit dem Chloratom. [9)] ω-Fluoracetophenon reagiert dagegen mit Phenylmagnesiumbromid bei 0° unter normaler Addition. Bei 35° aber findet ausschließlich Halogenaustausch unter Bildung von Desoxybenzoin statt: [10)]

$$Ph\text{-}CO\text{-}CH_2F + Ph\text{-}MgBr \xrightarrow{35^\circ} Ph\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}Ph + MgBrF$$

Ein weiteres Beispiel dieser Art ist der reduktive Ersatz eines Chloratoms im p,ω,ω,ω-Tetrachloracetophenon: [11)]

$$p\text{-}Cl(C_6H_4)\text{-}CO\text{-}CCl_3 \xrightarrow{p\text{-}Cl(C_6H_4)\text{-}MgBr} p\text{-}Cl(C_6H_4)\text{-}CO\text{-}CHCl_2$$

Verschiedene Reaktionsmöglichkeiten mit Grignardverbindungen ergeben sich auch bei Halogenkohlenwasserstoffen.

Gut untersucht sind die Vorgänge vorallem bei einigen aromatischen Substanzen. Die Hexahalogenbenzole reagieren mit Methyl- oder Phenylmagnesiumbromid zu Hexamethyl- bzw. Hexaphenylbenzol. [12)]

Verwickelter verhalten sich bereits Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid. Während Benzylbromid mit Methyl- oder n-Butylmagnesiumbromid unter anderem Äthyl- bzw. Amylbenzol liefert, [13)]

$$Ph\text{-}CH_2Br + n\text{-}C_4H_9\text{-}MgBr \longrightarrow Ph\text{-}CH_2\text{-}C_4H_9 + MgBr_2$$

tritt bei den Chloriden Kupplung im Sinne der unten stehenden

Gleichung als alleinige Reaktion in den Vordergrund. Darüber hinaus wird das aus Benzotrichlorid gebildete Diphenyltetrachloräthan durch konzentrierte Grignardlösung weiter zum Diphenyldichloräthylen dechloriert.[14) 15) 16) 17)]

$$2\ Ph\text{-}CCl_3 + 2\ R\text{-}MgX \longrightarrow Ph\text{-}CCl_2\text{-}CCl_2\text{-}Ph + R\text{-}R + 2\ MgXCl$$
$$\longrightarrow Ph\text{-}CCl\text{=}CCl\text{-}Ph$$

Noch mannigfaltiger sind die Möglichkeiten bei komplizierteren Stoffen wie den Derivaten des p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthylmethans (DDT). Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid entstehen Reduktions- und Kupplungsprodukte sowie reduzierte Kupplungsprodukte nebeneinander.[18)]

Während bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen die zu erwartenden Umwandlungsprodukte bekannt sind, ist dies bei den aliphatischen Halogenverbindungen, von denen hauptsächlich Methan-, Äthan- und Äthylenderivate untersucht sind, oft nicht der Fall. Die Reaktionsmöglichkeiten sind hier noch zahlreicher.

Chloroform, Bromoform und Jodoform reagieren mit Phenylmagnesiumbromid zu Tetraphenyläthan. Bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid findet dagegen weder Alkylierung noch Kupplung, sondern vorwiegend Reduktion statt.[19) 20)] Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Tetrachlorkohlenstoff.[21)]

Tetrafluormethan oder Dichloräthylen reagieren mit Butylmagnesiumbromid selbst bei 35° noch nicht.[22)]

Auch bei den Verbindungen der C_2-Reihe tritt unter der Wirkung von aliphatischen Grignardverbindungen Reduktion und Dechlorierung ein. So bilden sich mit Äthylmagnesiumbromid aus Hexachlor- und Tetrachloräthan sowie aus Tetrachlor- und Dichloräthylen Äthylen und Acetylen. Daneben

treten als Umwandlungsprodukte der Grignardverbindung Äthylchlorid und -bromid auf. Lediglich Tetrachloräthan reagiert mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Tetraphenyläthan; mit den anderen Stoffen reagiert Phenylmagnesiumbromid überhaupt nicht. [23] Auch 1,1,1-Trichloräthan wird vorwiegend reduziert. [22]

In der vorliegenden Arbeit sollte das Verhalten von Grignardreagenzien gegenüber hochchlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und einigen einfachen Polychlorcarbonylverbindungen untersucht werden. Hierüber liegen bisher nur wenige Erfahrungen an den allereinfachsten Vertretern wie z.B. Chloral, Trichloressigsäureäthylester und ω,ω,ω-Trichloracetophenon vor. [5] [6] [7] [24] [11]

Besonders geeignet für erste orientierende Versuche erschienen die polychlorierten Verbindungen der C_3-Reihe, da das Vorhandensein zahlreicher, nicht gleichartig gebundener Chloratome verschiedene Reaktionsmöglichkeiten erwarten läßt. Die Vielfalt an Reaktionsprodukten mußte aber natürlich die Schwierigkeiten bei der Trennung und Isolierung definierter Substanzen erhöhen.

Dazu kommt erschwerend der Umstand, daß es eine ganze Reihe von äußeren Faktoren gibt, die den Reaktionsablauf beeinflussen können.

Bekanntlich sind von der Reaktionstemperatur nicht nur die Ausbeuten stark abhängig, sondern durch sie kann sogar die Reaktionsrichtung geändert werden, wie dies die erwähnten Beispiele des ω-Fluoracetophenons und des Chloraceton zeigen. [9] [10]

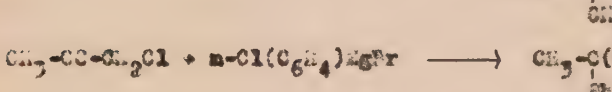
Ebenso spielt, wie am Beispiel des Benzotrichlorids ersichtlich ist, die Verdünnung eine gewisse Rolle. [14]

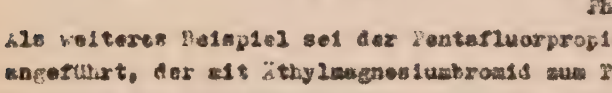
Von großer Bedeutung für den Reaktionsablauf ist auch das Mengenverhältnis, in dem die Halogenkomponente und das

Grignardreagens zur Einwirkung kommen. Durch Änderung der molekularen Verhältnisse können bestimmte Zwischenstufen isolierbar werden oder zu Gunsten anderer Produkte verschwinden.

Ferner ist bekannt, daß die Alkylierung gegenüber der Kupplung bei einem großen Überschuß der Grignardverbindung bevorzugt ist. [13]

Große Unterschiede und sogar Änderungen der Reaktionsrichtung ergeben sich auch bei der Verwendung verschiedener Grignardverbindungen. So bilden sich aus Chloraceton und p-Methoxy-phenylmagnesiumbromid durch Reaktion an der C=O-Gruppe und dem Chloratom über Alkohole Stilbene, während bei weniger elektronenabstoßenden Gruppen, wie m-Chlorphenylmagnesiumbromid lediglich die Chlorhydrine entstehen. [9]





Als weiteres Beispiel sei der Pentafluorpropionaldehyd angeführt, der mit Äthylmagnesiumbromid zum Teil in normaler Reaktion den sekundären Alkohol liefert, wohingegen mit Isopropylmagnesiumbromid nur noch Reduktion eintritt. [24]

II. Durchführung der Arbeit.

1) Untersuchungen am 1-H-Heptachlorpropan.

Über Grignardreaktionen an Polychlorverbindungen der C_3-Reihe liegt nur eine Arbeit von M.NEREK und G.MANDRINO vor.[25]

Diese Autoren setzten 1-H-Heptachlorpropan mit zwei Teilen Methylmagnesiumjodid um und erhielten neben Methan in 35 %iger Ausbeute ein Pentachlorpropen, für das sie die Formeln I und II zur Diskussion stellten:

$$CCl_3-CH=CCl_2 \qquad\qquad CCl_3-CCl=CHCl$$

(I) (II)

Bemerkenswert ist, daß die Grignardverbindung primär am "aktiven Wasserstoffatom" des 1-H-Heptachlorpropans angreifen soll. Diese Behauptung belegten die Autoren auch zahlenmäßig durch Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff.

Indessen kann, worauf schon G.BRÜCKNER[26] sehr richtig hinwies, wenn das Reaktionsprodukt ein Pentachlorpropen ist, nur eine 1,2-Rechlorierung eingetreten sein:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3MgJ \\ CH_3MgJ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\ MgClJ$$

oder

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3MgJ \\ CH_3MgJ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CHCl \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\ MgClJ$$

Beim Vorliegen eines aktiven Wasserstoffatoms müßte ja bei der Zersetzung mit Wasser 1-H-Heptachlorpropan zurückgebildet werden oder es könnte allenfalls aus der metallorganischen Zwischenstufe heraus unter Methanentwicklung Hexachlorpropen entstehen:

$$CCl_3\text{-}CCl_2\text{-}CHCl_2 + CH_3MgJ \longrightarrow CCl_3\text{-}CCl_2\text{-}CCl_2\text{-}MgJ + CH_4$$
$$\longrightarrow CCl_3\text{-}CCl{=}CCl_2 + MgClJ$$

M.[illegible]EK und G.MANDRINO [27] korrigierten ihre Befunde später nur insoweit, daß Methan und Äthan in etwa gleicher Menge entstehen sollen.

Bei der Zugabe von 1 Teil 1-H-Heptachlorpropan zu 2 Teilen Methylmagnesiumjodid wurden nur 70 % des eingesetzten 1-H-Hepatachlorpropans umgesetzt. Das Pentachlorpropen wurde in 55 %iger Ausbeute erhalten. Daneben bildeten sich einige Gramm höher siedender Produkte, was auf einen verwickelteren Reaktionsablauf schließen läßt.

Zur Identifizierung wurde das Pentachlorpropen zu 1-H-Heptachlorpropan chloriert. Damit schied für das Pentachlorpropen die von M.[illegible]EK und G.MANDRINO in Betracht gezogene Formulierung I aus und es bleiben nur die beiden Möglichkeiten offen:

$$CCl_3\text{-}CCl{=}CHCl \qquad\qquad CHCl_2\text{-}CCl{=}CCl_2$$
$$(II) \qquad\qquad\qquad (III)$$

Die sehr ähnlichen Siedepunkte und Refraktionswerte dieser Stoffe ließen eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln auf Grund der physikalischen Daten nicht zu. [28][29][30][31]

Nach H.J.PRINS [29] soll III im Sonnenlicht langsam Brom zum 1,1,2,3,3-Pentachlor-1,2-dibrompropan (IV) vom Schmelzpunkt 71° addieren. Dieses spaltet langsam wieder Brom ab:

$$\underset{\text{(III)}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl_2} \overset{+Br_2}{\underset{-Br_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(IV)}}{CCl_2Br{-}CClBr{-}CHCl_2}$$

Selbst bei der Verwendung von reinem III gelang - auch unter UV-Bestrahlung mit und ohne Lösungsmittel - eine Bromanlagerung nicht.

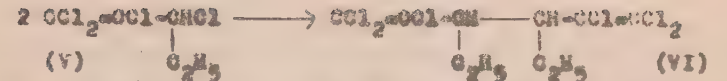
Wenn auch die Formulierung III wahrscheinlicher ist, hat man möglicherweise bei dem erhaltenen Pentachlorpropen ein Gemisch der beiden Isomeren anzunehmen, zumal mit einer Allylumlagerung III $\rightleftharpoons$ II gerechnet werden muß. [5]

Überraschenderweise war nun der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf 1-H-Heptachlorpropan unter den gleichen Bedingungen ein ganz anderer. Das Hauptreaktionsprodukt, das sich im Siedepunkt vom Pentachlorpropen nicht unterscheidet, konnte durch Chlorierung nur zu einem geringen Teil in 1-H-Heptachlorpropan übergeführt werden. Die Elementaranalyse des nicht trennbaren Gemisches läßt allenfalls auf ein mit Pentachlorpropen verunreinigtes Äthyltetrachlorpropen (V) schließen. Die Reaktion wäre demnach über die Stufe des Pentachlorpropens im Sinne einer Alkylierung hinausgegangen:

$$CCl_3{-}CCl_2{-}CHCl_2 + C_2H_5{-}MgBr \longrightarrow \underset{\text{(III)}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{(V)}}{CCl_2{=}CCl{-}CHCl{-}C_2H_5}$$

Bei der Umsetzung mit drei Teilen Grignardverbindung wurde das gesamte 1-H-Heptachlorpropan verbraucht. Der hier in etwas größerer Menge anfallende hochsiedende Anteil ist mit dem später aus 1-H-Pentachlorpropen-(2) und Äthylmagnesiumbromid erhaltenen Produkt identisch. (Siehe Seite 12); es handelt sich um ein Kupplungsprodukt des Äthyltetrachlorpropens (V). Unter Abspaltung zweier Chloratome bildete sich daraus ein Diäthyl-hexachlor-hexadien (VI):



Dies kann als ein weiterer Beweis für die oben formulierte Alkylierungsreaktion angesehen werden, die ja als Zwischenstufe stattfinden muß.

Bei der Einwirkung von 2 Teilen Isopropylmagnesiumbromid auf 1 Teil 1-H-Heptachlorpropen wurde Pentachlorpropen in fast 80 %iger Ausbeute erhalten. Offenbar verhindert die niedrige Reaktionstemperatur (-35°) ein Fortschreiten der Reaktion. Immerhin lassen geringe Mengen einer um etwa 15° höher siedenden Fraktion auch in diesem Fall auf eine Alkylierung schließen.

Das in nun folgenden Versuchen verwandte Phenylmagnesiumbromid sollte in analoger Weise zu arylierten Produkten, mit für die Aufarbeitung günstigeren physikalischen Eigenschaften führen.

Die Reaktion verlief ohne Gasentwicklung und kam ebenfalls erst nach Anwendung von 3 Teilen Phenylmagnesiumbromid auf 1 Teil 1-H-Heptachlorpropen zum Stillstand. Die erwarteten phenylierten Produkte wurden jedoch nicht erhalten. Es wurde eine Flüssigkeit isoliert, deren Refraktion, Siedepunkt und Elementaranalyse auf ein Tetrachlorpropen, eventuell im Gemisch mit Trichlorpropen, schließen läßt.

In Übereinstimmung mit Grignardreaktionen an Hexachloräthan [32] wurde auch hier durch Dimerisation der bei der Dechlorierung entstehenden Phenylradikale in 70 %iger Ausbeute Diphenyl gebildet.

Von größerem Interesse ist die Tatsache, daß als weiteres Reaktionsprodukt Chlorbenzol auftritt. Der Austausch von Chlor gegen $MgX^{(+)}$ beruht auf dem induzierenden Einfluß der gehäuften Chloratome im 1-H-Heptachlorpropan, der eben

ganz im Gegensatz zu der Annahme von M.HEPPEK und G.MANDRINO anscheinend nicht dem Wasserstoffatom sondern einem Chloratom positiven Charakter verleiht:

$$\left[C_3HCl_6\right]^{(-)}Cl^{(+)} + PhMgBr \longrightarrow Ph\text{-}Cl + \left[C_3HCl_6\right]^{(-)}MgBr^{(+)}$$

Im Gegensatz zu Brom kann Chlor nur dann kationisiert werden, wenn die induzierenden Substituenten, so wie es hier der Fall ist, gehäuft sind. Dies soll nach G.WITTIG und A.WITT [33] bei Chlorverbindungen an das Vorhandensein eines CCl_3-Gruppe gebunden sein.

Indem aus der metallorganischen Zwischenverbindung Magnesiumhalogenid abgespalten wird, kann direkt das Pentachlorpropen entstehen, aus dem dann durch weitere Reduktion das tatsächlich gebildete Tetrachlorpropen hervorgeht:

$$\left[C_3HCl_6\right]^{(-)}MgBr^{(+)} \longrightarrow C_3HCl_5 + MgBrCl$$

Ähnliche Verhältnisse sind u.a. auch bei der Reaktion von Trichloressigester mit aromatischen Grignardreagenzien beobachtet worden. [34]

Ein nochmaliger Versuch mit Phenylmagnesiumbromid bei tiefer Temperatur läßt durch die größere Ausbeute an Chlorbenzol auf eine Bevorzugung der Reduktion schließen.

Bei sämtlichen Umsetzungen des 1-H-Heptachlorpropans mit Grignardverbindungen konnte niemals Hexachlorpropen oder ein Reaktionsprodukt desselben gefaßt werden, was beim Vorhandensein von aktivem Wasserstoff im 1-H-Heptachlorpropan unbedingt zu erwarten gewesen wäre.

Dementsprechend fielen auch Versuche, 1-H-Heptachlorpropan mit Äthylmagnesiumbromid umzugrignardieren und dann mit Benzaldehyd zur Reaktion zu bringen, negativ aus. Um dem Einwand zu begegnen, daß die Umgrignardierung durch die rasch verlaufende Dechlorierung unmöglich gemacht würde,

wurde die Umsetzung mit Benzaldehyd bei -30° unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid wiederholt. Es entstand aber auch hier nur Pentachlorpropen; der Benzaldehyd wurde quantitativ zurückerhalten. Schließlich zeigte ein bei -70° durchgeführter Versuch überhaupt keine Veränderung des 1-H-Heptachlorpropans an.

Wenn also dem Wasserstoffatom im 1-H-Heptachlorpropan ein positiver Charakter zukommen sollte, was immerhin denkbar wäre, so wird die schon bei tiefer Temperatur vor sich gehende Dechlorierung einer solchen Reaktion stets den Rang ablaufen.

2) Untersuchungen am 1-H-Pentachlorpropen-(2).

Im Anschluß an die Feststellung, daß die Einwirkung von Grignardreagenzien auf 1-H-Heptachlorpropan über die Stufe des Pentachlorpropens hinausgeht, sollte nun das Verhalten des 1-H-Pentachlorpropens selbst gegenüber Grignardverbindungen weitere Klärung bringen.

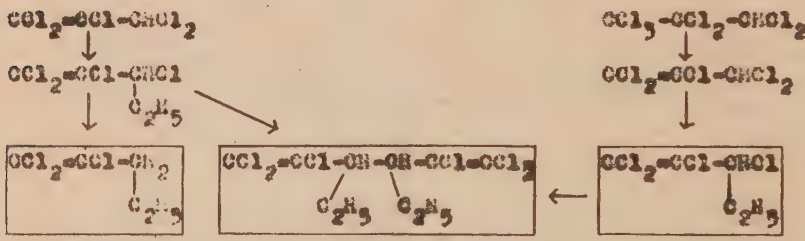
Die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid verlief erwartungsgemäß weniger heftig. Es konnte ein Reaktionsprodukt abgetrennt, aber nicht vollkommen vom noch vorhandenen Pentachlorpropen befreit werden, da die Siedepunkte sich nur etwa um 3° unterschieden. Die Elementaranalyse läßt mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß es sich um ein Äthyl-trichlorpropen (VII) handelt, das aus dem Pentachlorpropen (III) durch Alkylierung und Reduktion hervorgegangen sein müßte:

$$CCl_2{=}CCl{-}CHCl_2 \longrightarrow CCl_2{=}CCl{-}CH_2{-}C_2H_5$$

(III) (VII)

In der gleichzeitig anfallenden hochsiedenden Fraktion liegt nach der Elementaranalyse ein Diäthyl-hexachlor-hexadien (VI) vor, das durch Kupplung des alkylierten Pentachlorpropens (V) entstanden ist. Es ist mit dem aus 1-H-Heptachlorpropan mit Äthylmagnesiumbromid entstandenen (Siehe Seite 9!) identisch, sodaß hier die Verbindung hergestellt ist.

Abschließend kann über die Reaktionen des 1-H-Heptachlorpropans und 1-H-Pentachlorpropen-(2) mit Äthylmagnesiumbromid gesagt werden, daß sie zu Produkten führen, die ihr Entstehen Alkylierungs-, Kupplungs- und Reduktionsprocessen verdanken. Für diese Umsetzungen läßt sich ein gemeinsames Reaktionsschema angeben, wobei allerdings die Stellung der durch Reduktion eingetretenen Wasserstoffatome und der Alkylgruppen noch aufgeklärt werden müßte:



(Die Formeln der isolierten Produkte sind umrahmt!)

In weiteren Versuchen war beabsichtigt, mit höheren aliphatischen Grignardkomponenten zu besser trennbaren Reaktionsprodukten zu kommen.

Mit Isopropylmagnesiumbromid trat zwar wieder die Alkylierung ein, doch gelang die Isolierung eines einheitlichen Produktes hier noch nicht.

Bei Versuchen mit n-Butylmagnesiumbromid als Grignardkomponente trat bei der sich sonst als günstig erwiesenen Reaktionstemperatur von -35° praktisch noch keine Umsetzung

ein. In siedendem Äther geht die Reaktion dagegen weiter, sodaß neben der erwarteten Fraktion hauptsächlich höher siedende Produkte entstehen. Erst die Einwirkung eines geringen Überschusses der Grignardverbindung zwischen 0 und -10° brachte ein besseres Ergebnis. Zur Reinigung des Rohproduktes erwies sich die "Brom-Methode" als vorteilhaft, da sie einen Teil der störenden Nebenprodukte in höher siedende Stoffe verwandelt.

Das reine Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung eines n-Butyl-tetrachlorpropens (I). Damit konnte eindeutig der Beweis erbracht werden, daß ein Austausch eines Chloratoms gegen eine Alkylgruppe eingetreten ist:

$$C_3HCl_5 + n\text{-}C_4H_9\text{-}MgBr \longrightarrow C_3HCl_4\text{-}C_4H_9$$

Aus der Rohfraktion konnte eine weitere Substanz abgetrennt werden, deren sehr niedriger Brechungsindex ein höheres Alkylierungsprodukt erkennen läßt.

3) Untersuchungen am 2-H-Heptachlorpropan.

Zum Vergleich mit dem 1-H-Heptachlorpropan sollte nun auch das 2-H-Heptachlorpropan mit Grignardreagenzien zur Reaktion gebracht werden. Außerdem lag ein Interesse vor, durch Nachchlorierung das noch unbekannte 2-H-Pentachlorpropen (X) in die Hand zu bekommen:

$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}CCl_3 \xrightarrow{-2Cl} CCl_2{=}C\text{-}CCl_3 \quad (X)$$

Es zeigte sich aber, daß die Verhältnisse hier noch verwickelter als beim 1-H-Heptachlorpropan sind. Wie dort bleibt die Reaktion auf der Stufe des Pentachlorpropens, das hier noch reaktionsfähiger zu sein scheint, nicht stehen.

Beim Umsatz mit Äthylmagnesiumbromid fiel stets ein

Gemisch mit relativ großen Mengen höher siedender Fraktionen an, dessen Trennung sich infolge der geringen Siedepunktsdifferenzen ziemlich schwierig gestaltete.

Bei höherer Konzentration der Grignardverbindung, wie sie durch Zugabe der Polychlorverbindung zur Grignardkomponente erreicht wird, ist die Alkylierung bevorzugt. Dies zeigt die Isolierung von Diäthyl-pentachlorpropen (XI):

$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}CCl(C_2H_5)_2 \qquad (XI)$$

Durch ihre Zersetzlichkeit wurde die Reindarstellung der einzelnen Substanzen sehr erschwert. Schon bei der Vakuumdestillation oder bei längerem Stehen trat Chlorwasserstoffabspaltung und Braunfärbung der Substanzen ein.

Einwandfrei erkannt wurde ein Äthyl-pentachlorpropen (XII) dem folgende Formel zukommen muß:

$$CCl_2\text{=}CH\text{-}CCl_2\text{-}C_2H_5 \qquad (XII)$$

Aus den hochsiedenden roten Ölen kristallisierte eine farblose Substanz aus, die im reinen Zustand bei 145° schmilzt. Nach der Elementaranalyse stehen zwei Formeln zur Diskussion, die sich nur im Wasserstoffgehalt unterscheiden:

$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CCl_3 \qquad (XIIIa)$$

$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}CCl\text{=}CCl\text{-}CHCl\text{-}CCl_3 \qquad (XIIIb)$$

(Endgültige Strukturformel Seite 15)

Bei einem weiteren Reaktionsprodukt scheint es sich um ein Tetrachlorpropen (XIV) zu handeln, das aus dem intermediär auftretenden Pentachlorpropen (X) durch Reduktion hervorgegangen sein könnte:

$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}CCl_3 \longrightarrow \underset{(X)}{CCl_2\text{=}CH\text{-}CCl_3} \longrightarrow \underset{(XIV)}{CCl_2\text{=}CH\text{-}CHCl_2}$$

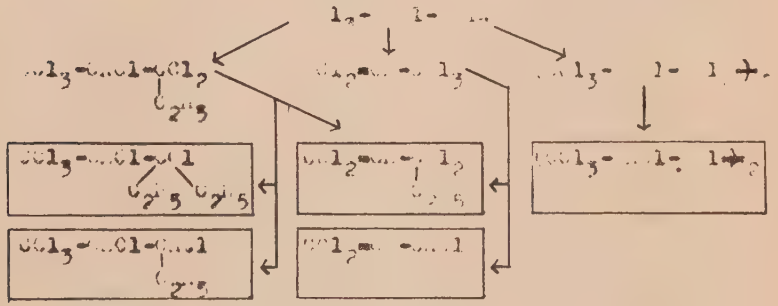
Ferner kann eine in größerer Menge anfallende Fraktion auf Grund der Elementaranalyse wahrscheinlich als ein

Äthyl-pentachlorpropan (XV) angesehen werden. Seine Bildung würde sich durch Alkylierung des durch vorherige Reduktion entstandenen Hexachlorpropans (XIV) leicht verstehen lassen:

$$CCl_3-CHCl-CCl_3 \longrightarrow CCl_3-CHCl-CCl_2 \longrightarrow CCl_3-CHCl-CCl-C_2H_5$$

(XIV) (XV)

Eine Zusammenstellung der aus 2-Äthyl-Heptachlorpropen mit Äthylmagnesiumbromid erhaltenen Substanzen muß veranschaulichen, wie verwickelt die Reaktionsfolge sein muß und wie mannigfaltig die Reaktionslösung zusammengesetzt ist:



(Die Formeln der isolierten Produkte sind umrahmt!)

Bei der Verwendung von Äthylmagnesiumjodid als Grignardkomponente kann es das entstandene 2-Äthyl-Heptachlorpropen (X) nur indirekt durch Chlorierung zu 2-Äthyl-Heptachlorpropan nachgewiesen werden. Eine Alkylierung wie bei den Umsetzungen mit Äthylmagnesiumbromid war wie erwartet nicht eingetreten.

Außerdem entstand die schon oben erwähnte Substanz $C_6H_4Cl_1$ (XIIIa) oder $C_6H_2Cl_{10}$ (XIIb) vom Smp. 145°. Diese läßt sich mit methanolischer Lauge zu dem bekannten β-Perchlorhexatrien-(1,3,5) (XIV) vom Smp. 71° dehydrochlorieren. Interessant ist, daß hier direkt das β-Perchlorhexatrien-(1,3,5) entsteht, während bei der Dechlorierung des Perchlorhexadiens primär α-Perchlorhexatrien-(1,3,5

gebildet wird, das erst durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure zur β-Form isomerisiert wird. [35] Demnach kann es sich bei dem aus 2-H-Heptachlorpropan mit Grignardreagenzien durch Kupplung gebildeten Produkt nur um das 2,5-Di-H-perchlorhexen-(3) (XIIIb) handeln:

$$CCl_3\text{-}CHCl\text{-}CCl{=}CCl\text{-}CHCl\text{-}CCl_3 \qquad \text{(XIIIb)}$$

$$\xrightarrow{-\ 2\ HCl} \quad CCl_2{=}CCl\text{-}CCl{=}CCl\text{-}CCl{=}CCl_2 \qquad \text{(XVII)}$$

4) Untersuchungen am Hexachlorpropen.

Um das Bild der Grignardreaktionen von Polychlorverbindungen der C_3-Reihe abzurunden, wurde schließlich noch das Hexachlorpropen in die Untersuchungen einbezogen.

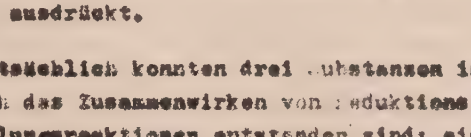
Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid wurden neben Diphenyl nur Harze gebildet. Lediglich bei einer Reaktionstemperatur von -15 bis -20° entstand unter Zugabe der Grignardlösung zu der Polychlorverbindung neben Harz und Diphenyl auch etwa 40 % der theoretisch möglichen Menge an Chlorbenzol. Seine Bildung dürfte wie beim 1-H-Heptachlorpropan (Siehe Seite 10!) auf dem Vorhandensein positiven Chlors im Hexachlorpropen beruhen. Zweifellos deutet sie auf die bevorzugte Reduktionswirkung bei tieferen Temperaturen hin. *)

Bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid konnte das Hexachlorpropen bei der Verwendung von 3 Teilen Grignardverbindung nur zur Hälfte verändert werden. Das aus dem

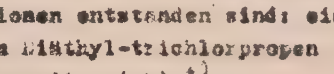
*) Bei einem Versuch mit Trichloracrylsäureäthylester, (Seite 46) der mit Hexachlorpropen verunreinigt war, und Phenylmagnesiumbromid bei -40° fielen neben den beim Ester beschriebenen Produkten auch Kristalle an, die nur aus dem Hexachlorpropen entstanden sein können. Durch die Elementaranalyse (Mischschmelzpunktsbestimmung) wurden sie als δ-C_6Cl_8 erkannt. [36]

Äthylmagnesiumbromid gebildete Äthylen wurde als Dibrom-Äthan nachgewiesen. Erst bei der Anwendung von 6 Molen Äthylmagnesiumbromid auf ein Mol Hexachlorpropen wird dieses restlos umgesetzt. Diese Tatsache läßt auf einen sehr weitgehenden Abbau des Hexachlorpropens schließen, was sich schon im Auftreten größerer Mengen verharzter Produkte ausdrückt.

Tatsächlich konnten drei Substanzen isoliert werden, die durch das Zusammenwirken von Reduktions-, Alkylierungs- und Kupplungsreaktionen entstanden sind: ein Äthyl-dichlorpropen (XVIII), ein Diäthyl-trichlorpropen (XIX) und ein Diäthyl-tetrachlorhexadien (XX) *)

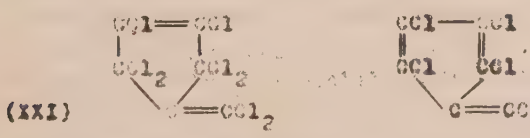


(XVIII) (XIX)



(XX)

Mit Äthylmagnesiumjodid setzt sich Hexachlorpropen bei -80° nur sehr langsam um. Bei -20° entstehen größere Mengen von Perchlormethylencyclopenten (XXI) vom Smp. 161° und in geringerer Ausbeute rote Kristallnadeln vom Smp. 159°, die aus Perchlorfulven (XXII) bestehen. Es zeigt sich hier also deutlich, daß die Grignardverbindung in der Lage ist, die Rolle des Metalles bei Dechlorierungs- oder Kupplungsreaktionen zu übernehmen; denn beide Verbindungen sind schon von A.P.OKHLIC durch Einwirkung von Aluminium auf Hexachlorpropen dargestellt worden. [36] [37]



(XXI) (XXII)

*)Die Konstitution der Verbindungen ist ungewiß. Vermutlich sind bevorzugt die Allylchloratome des Hexachlorpropens entfernt worden.

B) Umsetzungen mit hochchlorierten α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen.

Zu den nun folgenden Umsetzungen von Grignardreagenzien mit Polychlorverbindungen, die funktionelle Gruppen enthalten, wurden hochchlorierte α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen herangezogen. Diese zeigen, wie A.ROEDIG und H.J.PASCHKE [38] bei Kondensationen mit Anilin und Phenylhydrazin festgestellt haben, eine "β-Chloraktivität", sodaß bei diesen Substanzen neben der funktionellen Gruppe vorallem die β-Chloratome einen bevorzugten Angriffspunkt bieten sollten.

Um hier die Reaktionsfähigkeit gegenüber den Halogenkohlenwasserstoffen noch mehr gesteigert war, erwies es sich als vorteilhaft, die Umsetzungen zwischen -30 und -50° durchzuführen.

Bei der Reaktion von Trichloracrylsäureäthylester mit zwei Teilen Phenylmagnesiumbromid wurden nur etwa 70 % des Esters umgesetzt. Neben Harz, etwas Diphenyl und Chlorbenzol bildete sich in der Hauptsache Trichlorvinylphenylketon (XXIII). Die Entstehung des Chlorbenzols dürfte sich wie beim 1-H-Heptachlorpropan, Hexachlorpropen (siehe Seite 1[illegible] oder Trichloressigsäureäthylester [34] durch "positiviertes Chlor" erklären lassen.

Das Trichlorvinylphenylketon wurde nach den Angaben von K.H.SCHAAF [39] durch Chlorierung zum Perchloräthylphenylketon (XXIV) identifiziert. Demnach erfolgt die Reaktion praktisch nur an der Ketogruppe und bleibt - vielleicht infolge sterischer Hinderung - auf der Ketonstufe stehen:

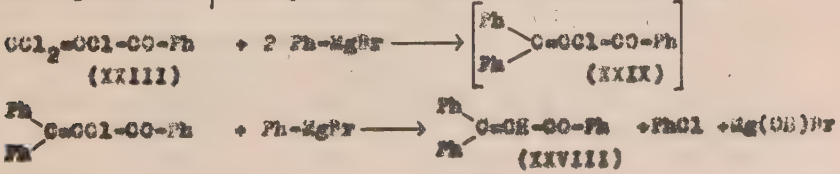
$$CCl_2=CCl-COOC_2H_5 + Ph-MgBr \longrightarrow \underset{(XXIII)}{CCl_2=CCl-CO-Ph} + Mg(OC_2H_5)Br$$

Steigert man die Menge des Grignardreagenzes (Molverhältnis Ph-MgBr : Ester = 4 : 1), so werden außer dem Trichlorvinylphenylketon (40 % d.Th.), Chlorbenzol und Diphenyl auch die hochsiedenden Anteile in größerer Menge gewonnen. Es lassen sich daraus zwei weitere Produkte isolieren, ein gelbes Öl und ein sehr viskoses rotes Öl.

Die Reinigung des gelben Öles erwies sich, da es hartnäckig Nebenprodukte festhielt, als nicht vollkommen durchführbar. Immerhin wird durch die Elementaranalyse der Eintritt eines Phenylrestes angezeigt. Bei der Chlorierung geht das gelbe Öl in eine farblose kristalline Substanz über, die durch Elementaranalyse als Phenyl-tetrachloräthylphenylketon (XXVI) erkannt wurde. Dadurch ist auch für das gelbe Öl die Struktur eines Dichlorchalkons (XXVII) gesichert.

Da bei der Grignardierung des Trichloracrylsäure-Äthylesters stets zuerst das Trichlorvinylphenylketon auftritt, wurde bei den nun folgenden Versuchen gleich von dieser ausgegangen. Ein größerer Überschuß an Grignardreagens (Molverhältnis 4 : 1) ist zu vermeiden, da sonst eine weitgehende Verharzung eintritt. Andererseits werden bei einem Molverhältnis der Grignardlösung zum Keton wie 3 : 2 nur 55 % des Ketons umgesetzt, wobei dieselben Produkte wie bei der Reaktion mit Trichloracrylsäure-Äthylester anfallen.

Das schwer kristallin zu erhaltende rote Öl geht beim Erwärmen mit einigen Tropfen Aceton in zitronengelbe Würfel vom Smp. 89° über, die durch Elementaranalyse und Mischschmelzpunkt als β-Phenylchalkon (XXVIII) kenntlich sind.



Wie ersichtlich, ist das β-Phenylchalkon durch zweimalige Arylierung des Trichlorvinylphenylketons und nachfolgenden reduktiven Ersatz des Chloratoms entstanden. Aus dieser letzten Reaktionsstufe ist auch das Chlorbenzol hervorgegangen, dessen Bildung die kationische Abspaltung des α-Chloratoms bedingt, die hier vielleicht durch die Phenylkerne erleichtert wird.

Vorstufe des β-Phenylchalkons ist das oben beschriebene Dichlorchalkon. Tatsächlich läßt sich dieses bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid in β-Phenylchalkon überführen. Damit ist auch die α,β-Stellung der Chloratome in dem Dichlorchalkon eindeutig bewiesen. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid verläuft also nach folgendem Schema:

$$CCl_2{=}CCl{-}COOC_2H_5 \longrightarrow \underset{(XXIII)}{CCl_2{=}CCl{-}CO{-}Ph} \longrightarrow \underset{(XXVII)}{Ph{-}CCl{=}CCl{-}CO{-}Ph} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>C{=}CCl{-}CO{-}Ph \quad (XXIX) \longrightarrow \begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CO{-}Ph \quad (XXVIII)$$

Das Zwischenprodukt XXIX konnte nicht isoliert werden. Da schon das β-Phenylchalkon infolge seines hohen Siedepunktes von dem verharzten Rückstand nur unvollständig unter Zersetzung abdestilliert werden konnte, gelang es erst recht nicht, das noch höher siedende Chloranaloge von dem Harz abzutrennen. Es ist sogar möglich, daß es als Zwischenprodukt sehr unbeständig ist, und das α-Chloratom sofort beim Eintritt des zweiten Phenylrestes in β-Stellung reduktiv abgespalten wird.

Aus den gleichen Gründen konnten auch das β,β-Diphenylvinyl-diphenylcarbinol (XXX) und das Tetraphenylallen (XXXI) nicht gefaßt werden, deren Bildung aus β-Phenylchalkon mit Phenylmagnesiumbromid bereits D.VORLÄNDER und Mitarbeiter beschrieben haben: [40]

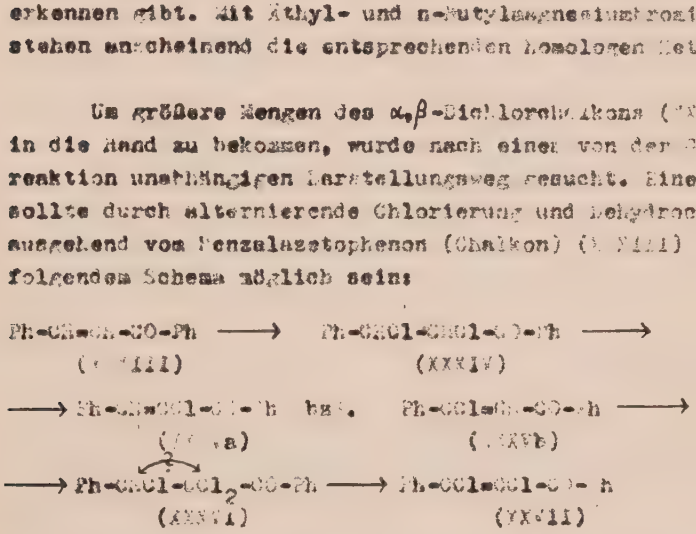
$$\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CO{-}Ph \longrightarrow \begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}\underset{OH}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\!\!>C{=}C{=}C\!\!<\!\!\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}$$

(XXVIII) (XXX) (XXXI)

Allem Anschein nach werden also bei in α-Stellung halogenierten α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen zunächst die β-Chloratome angegriffen, bevor die normalerweise zu erwartende Reaktion an der Carbonylgruppe einsetzt.

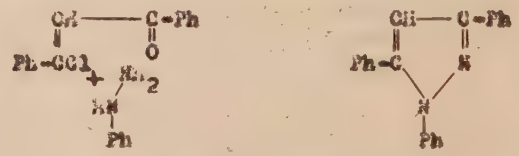
Auch mit aliphatischen Grignardverbindungen scheint die Reaktion in der gleichen Richtung zu verlaufen. Die Umsetzung von Trichloracrylsäureäthylester mit Methylmagnesiumjodid führt wahrscheinlich in erster Stufe zum Trichlorvinylmethylketon (XXXII), das nicht völlig rein erhalten werden konnte, sich aber durch sein Verhalten gegenüber Phenylhydrazin und Anilin als Carbonylverbindung zu erkennen gibt. Mit Äthyl- und n-Butylmagnesiumbromid entstehen anscheinend die entsprechenden homologen Ketone.

Um größere Mengen des α,β-Dichlorcrotonsäurechlorids (XXVII) in die Hand zu bekommen, wurde nach einem von der Grignardreaktion unabhängigen Darstellungsweg gesucht. Eine Synthese sollte durch alternierende Chlorierung und Dehydrochlorierung ausgehend vom Benzalacetophenon (Chalkon) (XXIII) nach folgendem Schema möglich sein:

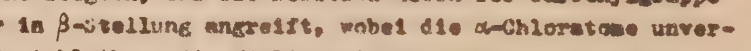


Das Benzalacetophenon wurde nach K.v.AUWERS und P.HEIMKE [41] über das Dichlorid in das Monochlorchalkon übergeführt. Die Verbindung (XXVa) wird von den Autoren als gelbes Öl beschrieben. Durch weitere Reinigung konnte sie in Form gelblich-weißer Kristalle vom Fp. 42° erhalten werden. Mit Phenylhydrazin ließ sie sich in das bekannte 1,3,5-Triphenylpyrazol überführen.

Daß sich ein solches nicht aus dem α-Chlorchalkon (XXXVa) bildet, liegt auf der Hand. Die von K.v.AUWERS und P.HÜGEL gewählte Formel XXXVa ist daher durch die Formel XXXVb des β-Chlorchalkons zu ersetzen:



Dies wird durch von A.HOHWIG und Mitarbeitern [38] an Trichloracrolein und einer ganzen Reihe hochchlorierter α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen durchgeführten Umsetzungen mit Anilin bzw. Phenylhydrazin belegt. Die Versuche zeigten, daß die Reaktion neben der Carbonylgruppe nur in β-Stellung angreift, wobei die α-Chloratome unverändert bleiben. Die Möglichkeit zur Bildung eines Fünfringes ist erst beim Vorhandensein von β-Chloratomen gegeben, die ganz im Gegensatz zu solchen in α-Stellung durch die Mesomerie (XXXVIIa ⟷ XXXVIIb) gelockert sind. ("β-Chloraktivität"):



Die Chlorierung des β-Chlorchalkons (XXXVb) zum β-Chlorchalkondichlorid (XXXVI) gelingt glatt in 95 %iger Ausbeute.

Dagegen läßt sich die Dehydrochlorierung zum α,β-Dichlorchalkon nur unter extremen Bedingungen in äußerst unbefriedigender Ausbeute durchführen. Lediglich beim Kochen mit überschüssigem Dimethylanilin ohne weiteres Lösungsmittel wurde α,β-Dichlorchalkon in geringer Menge und unreiner Form erhalten. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Kaliumacetat in absolutem Äthanol wird das β-Chlorchalkondichlorid überhaupt nicht verändert.

Mit methanolischer Natronlauge reagiert die Verbindung schon bei Raumtemperatur sehr leicht. Es findet aber nicht die gewünschte Dehydrochlorierung statt; vielmehr ist eine Haloformspaltung eingetreten. Neben Benzoesäure - zum großen Teil als Methylester - wurde α,β-Dichlorstyrol erhalten. Seine Bildung ist auf die Spaltung von α,β-Dichlorchalkon zurückzuführen, das intermediär durch HCl-Abspaltung gebildet wird, in Gegenwart von Lauge aber nicht beständig ist:

$$\underset{(XXXVI)}{Ph\text{-}CCl_2\text{-}CHCl\text{-}CO\text{-}Ph} \xrightarrow{-HCl} \underset{(XXVII)}{Ph\text{-}CCl{=}CCl\text{-}CO\text{-}Ph}$$

$$\begin{array}{c|c} Ph\text{-}CCl_2CCl & CO\text{-}Ph \\ H & ONa \end{array} \longrightarrow Ph\text{-}CCl{=}CCl + Na\,CO\text{-}Ph$$

Nachdem die beabsichtigte Darstellung des α,β-Dichlorchalkons in der letzten Stufe (XXXVI ⟶ XXXVII) gescheitert war, wurde nun das bei dieser Synthese als Zwischenprodukt erhaltene β-Chlorchalkon (XXXVb) mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Dabei fand überraschenderweise, ganz im Gegensatz zum Verhalten des Trichloracrylsäurethylesters, Trichlorvinylphenylketons und α,β-Dichlorchalkons eine normale Reaktion an der C=O-Gruppe statt, ohne daß das β-Chloratom angegriffen wurde.

Für das Reaktionsprodukt $C_{21}H_{17}OCl$, das in Form weißer Kristalle vom Smp. 140° erhalten wurde, sind grundsätzlich zwei Bildungsweisen denkbar:

1) 1,2-Addition des Grignardreagenzes

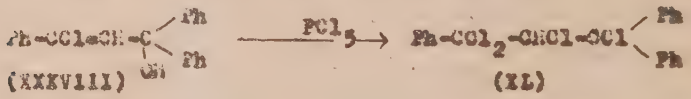
$$Ph\text{-}CCl{=}CH\text{-}CO\text{-}Ph \longrightarrow Ph\text{-}CCl{=}CH\text{-}C(OH)(Ph)_2 \qquad (XXXVIII)$$

2) 1,4-Addition des Grignardreagenzes

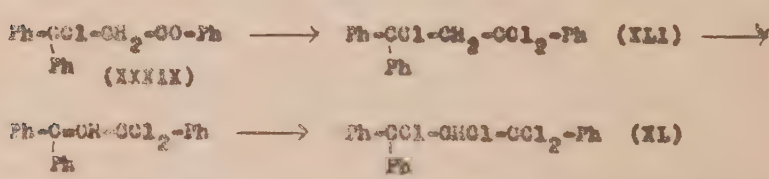
$$Ph\text{-}CCl{=}CH\text{-}CO\text{-}Ph \longrightarrow Ph\text{-}C(Ph)Cl\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}Ph \longrightarrow Ph\text{-}C(Ph)Cl\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}Ph \qquad (XXXIX)$$

Nach 1) sollte ein tertiärer Alkohol entstehen, während die Reaktion 2) zu einem gesättigten Keton führen müßte. Die Verbindung reagiert unter den üblichen Bedingungen weder mit Hydroxylamin noch mit Acetylchlorid, das mit XXXVIII, einem Analogen des Triphenylcarbinols, die dem Tritylchlorid entsprechende Chlorverbindung liefern sollte.[42]

Beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Bombenrohr bei 160 - 170° nimmt die Substanz drei Chloratome auf und geht in das Triphenyl-tetrachlorpropan (XL) über, das durch Chlorsubstitution des Hydroxyls und Chlorierung der Doppelbindung entstanden ist:



Höchstens könnte sich das Triphenyl-tetrachlorpropan (XL) vielleicht auch durch Dehydrochlorierung und erneuter Chloraddition aus dem Triphenyl-trichlorpropan (XLI) gebildet haben, das bei Annahme der allerdings wenig wahrscheinlichen Reaktionsgleichung 2) aus dem Keton (XXXIX) zu erwarten ist:

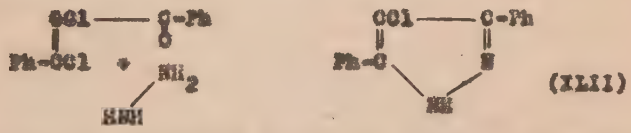


Das β-Chlorchalkon (XXXVb) setzt sich also, ganz im Gegensatz zum Trichlorvinylphenylketon und α,β-Dichlorchalkon, die ohne Beteiligung der Carbonylgruppe an den β-Chloratomen reagieren, normal an der C=O-Bindung um, wobei das β-Chloratom sogar völlig unangegriffen bleibt. Diese Grignardreaktion an der Carbonylgruppe wird bei den anderen Verbindungen offensichtlich durch das Chloratom in

α-Stellung verhindert. Damit übereinstimmend zeigt sich das Fehlen des α-Chloratoms auch bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge durch das Ausbleiben der Haloformspaltung an.

In diesem Zusammenhang war schließlich das Verhalten des α,β-Dichlorchalkons gegenüber Stickstoffbasen interessant. Bei den von K.v.AUWERS und R.MÜCKL [41] beschriebenen Umsetzungen mit β-Chlorchalkon bildeten sich in meist glatter Reaktion chlorfreie Heterocyclen.

α,β-Dichlorchalkon erweist sich gegenüber Phenylhydrazin als wesentlich reaktionsträger, sodaß eine genügende Umsetzung erst bei Bedingungen einsetzt, die bereits zersetzend wirken. Mit dem aktiveren Hydrazinhydrat bildet es das erwartete 3,5-Diphenyl-4-chlorpyrazol (XLII), das aus dem primär entstehenden Hydrazon unter Mitwirkung des aktiven β-Chloratoms durch HCl-Abspaltung hervorgeht:



(XLII)

Mit Anilin konnte eine Umsetzung nur durch mehrstündiges Erwärmen der unverdünnten Lösung auf 190° erreicht werden. Die erhaltenen Kristalle vom Sdp. 161,5° erwiesen sich durch die Elementaranalyse und den Mischschmelzpunkt als Benzanilid. Demnach ist, wie bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge auf β-Chlorchalkondichlorid (XXXVI), durch das Anilin lediglich eine Haloformspaltung eingetreten, die auch bei der Zugabe von Lauge zu beobachten ist und neben Benzoesäure zu α,β-Dichlorstyrol führen muß.

1.1. Zusammenfassung der Ergebnisse.

A) Bei den Reaktionen von Grignardreagenzien mit den Polychlorverbindungen der C_2-Reihe läßt sich folgendes erkennen:

1) Sämtliche Umsetzungen verlaufen sehr leicht und ziemlich heftig. Dabei bilden sich meist Gemische zahlreicher Reaktionsprodukte, deren Trennung infolge zu geringer Siedepunktsdifferenzen nicht immer möglich ist. Bei Temperaturen unter -50° ist der Reaktionsablauf sehr gehemmt; die besten Ergebnisse lassen sich bei Temperaturen zwischen 0 und -20° erzielen. Höhere aliphatische Grignardkomponenten reagieren relativ langsamer.

2) Es lassen sich vier Hauptreaktionstypen unterscheiden, die durch ihr Zusammenwirken für die Bildung der verschiedenen Produkte verantwortlich sind:

a) 1,2-Dechlorierung unter Ausbildung einer Doppelbindung. Diese Reaktion läuft, wenn diese konstitutionell möglich ist, bevorzugt ab.

b) Alkylierung durch Substitution von Chloratomen durch den Rest der Grignardverbindung. Bei den ungesättigten Substanzen kann sich diese Reaktion eventuell auch durch Anlagerung der Grignardverbindung an die Doppelbindung mit nachfolgender Abspaltung von Magnesiumhalogenid vollziehen, wie dies bei einigen Fluorolefinen der Fall ist. [43]

c) Reduktion unter Ersatz von Chlor- durch Wasserstoffatome.

d) Kupplung von zwei Molekülen durch aufbauende Dechlorierung, wobei die Grignardverbindung die Rolle des Metalles bei der Wurtz'schen Synthese übernimmt.

3) Bei Umsetzungen mit Phenylmagnesiumbromid tritt das Chlor mit dem Phenylanion zusammen unter Bildung von Chlorbenzol aus. Dies weist, im Gegensatz zu der Annahme von "aktivem Wasserstoff" im 1-H-Heptachlorpropan durch M.NEBEK und G.MANDRINO, [25] [27] auf das Vorhandensein von "positivem Chlor" im 1-H-Heptachlorpropan und Hexachlorpropen hin, was durch den Induktionseffekt der angehäuften Chloratome erklärt werden kann.

4) Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion mit verschiedenen Grignardreagenzien bevorzugt in verschiedenen Richtungen im Sinne der oben angeführten Grundtypen vor sich geht:

a) Methylmagnesiumjodid bewirkt nur eine Dechlorierung unter Ausbildung einer Doppelbindung bzw. Kupplung zweier Reste. Reduktions- oder Alkylierungsprozesse wurden hier nie beobachtet.

b) Äthylmagnesiumbromid wirkt neben der Dechlorierung vorzugsweise alkylierend. Die aliphatischen Homologen schließen sich diesem Verhalten an.

c) Bei der Verwendung aromatischer Grignardverbindungen überwiegt neben der Dechlorierung die Reduktionswirkung.

5) Von den Reaktionen verschiedener hochchlorierter α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen ist folgendes bemerkenswert:

1) Trichloracrylsäureäthylester bildet mit Grignardverbindungen durch Reaktion an der Estergruppe zunächst die entsprechenden Ketone. Das durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid erhaltene Trichlorvinylphenylketon reagiert an den β-Chloratomen weiter zum α,β-Dichlorchalkon, das sich letztlich, über die nicht faßbare Zwischenstufe des β-Phenyl-α-chlorchalkons, zum β-Phenylchalkon umsetzt.

2) Das in der Reaktionsfolge zum β-Phenylchalkon reduktiv entfernte α-Chloratom reagiert kationisch mit den Grignard-

reagenz. Hierfür ist das isolierte Chlorbenzol beweisend.

3) Im Gegensatz zum α,β-Dichlorchalkon bildet das β-Chlorchalkon mit Phenylmagnesiumbromid unter Erhaltung des Chloratoms in normaler Reaktion das Carbinol. Die durch das fehlende α-Chloratom sterisch nicht gehinderte Carbonylgruppe fällt somit durch die an ihr angreifende Reaktion für eine β-Chloraktivierung aus.

4) Die im α,β-Dichlorchalkon auf die Carbonylgruppe blockierende Wirkung des α-Chloratoms hat in dessen Einfluß bei der Einwirkung basischer Reagenzien eine Parallele. Wie beim β-Chlorchalkondichlorid, das bei der Behandlung mit Lauge eine Haloformspaltung erleidet, tritt diese auch am α,β-Dichlorchalkon beim Erhitzen mit Anilin ein, wie die Bildung von Benzanilid zeigt. Das β-Chlorchalkon dagegen wird von alkoholischer Lauge nicht verändert.

5) Die β-Chloraktivität im α,β-Dichlorchalkon offenbart sich auch bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat, die zu einem Pyrazolderivat führt.

IV. Experimenteller Teil.

1) Darstellung der Ausgangsmaterialien.

a) 1-H-Heptachlorpropan [46]
aus Tetrachloräthylen und Chloroform mit Aluminiumchlorid.
Kp. 111 - 112°/ 12 mm; Smp. 30°

b) 1-H-Pentachlorpropen-(2) [29]
aus Hexachlorpropan mit methanolischer Lauge.
Kp. 70 - 71°/ 11 mm; n_D^{20} = 1,5346

c) 2-H-Heptachlorpropan [45]
aus Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumchlorid.
Kp. 113 - 117°/ 14 mm; n_D^{20} = 1,5456

d) Hexachlorpropen [46]
aus 1-H-Heptachlorpropan mit methanolischer Lauge.
Kp. 106 - 107°/ 24 mm; n_D^{20} = 1,5481

e) Trichloracrylsäureäthylester [46]
aus Trichloracrylsäureorthoäthylester mit konzentrierter Salzsäure.
Kp. 86 - 87°/ 11 mm; n_D^{20} = 1,4960

f) Trichlorvinylphenylketon [39]
aus Trichloracrylsäurechlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid.
Kp. 90 - 92°/ 0,2 mm; n_D^{20} = 1,5822

2) Allgemeine Arbeitsweise.

a) Die Herstellung der Grignardlösungen

erfolgte durch Zutropfen der in trockenem Äther +) gelösten entsprechenden Menge Methyljodid, Äthyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder Phenylbromid zu einem geringen Überschuß an Magnesiumspänen in absolutem Äther. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1/2 Stunde, bei Verwendung von Brombenzol 3 Stunden, am Rückfluß gekocht. Die Lösungen wurden von den Magnesium-Resten dekantiert und direkt verwendet.

b) Reaktionsbedingungen.

Zu der Grignardlösung wurde bei Feuchtigkeitsausschluß die in absolutem Äther gelöste Polychlorverbindung unter Rühren langsam zugetropft; in vielen Fällen wurde jedoch auch umgekehrt verfahren. Die Reaktionstemperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, +25°. Bei späteren Versuchen wurden zur Erzielung besserer Ausbeuten meist Temperaturen von -20 bis -50° eingehalten. Es wurden ausreichende Mengen Lösungsmittel genommen, damit die entstehenden Suspensionen einigermaßen flüssig und mischbar blieben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde nach beendigtem Zutropfen meist noch einige Zeit weitergerührt, teils unter 1 - 2 stündigem Kochen, teils bei tiefer Temperatur.

+) Der Äther wurde mit Natriumdraht, bequemer mit gepulvertem Calciumhydrid, getrocknet.

a) Aufarbeitung der Reaktionslösungen.

Der Kolbeninhalt wurde unter Rühren und Kühlung durch Zutropfen von Wasser zersetzt. Zur Auflösung basischer Magnesiumsalze wurde angesäuert. Nach dem Ausäthern wurde mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid bzw. wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde vom verharzten Rückstand abdestilliert. Die einzelnen Produkte wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und durch mehrfache Wiederholung derselben weiter gereinigt.

3) Beschreibung der einzelnen Versuche.

a) Versuche mit 1,1,1-Heptachlorpropan.

1) Reaktionsablauf:

Beim Zutropfen der Grignardlösung setzte die Reaktion sofort unter Erwärmung ein. Sie wurde durch Kühlung gemäßigt (Temperatur etwa +25°). Bei der Verwendung aliphatischer Grignardverbindungen fand außerdem eine heftige Gasentwicklung statt. Die Reaktionslösungen färbten sich unter Abscheidung eines Niederschlages gelb bis rot. Anschließend wurde noch 1 - 2 Stunden am Rückfluß gekocht.

2) Die einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. (Siehe Seite 32/33!)

3) Identifizierung der Reaktionsprodukte:
(Bezeichnung nach der Tabelle!)

a) Chlorierung des erhaltenen Pentachlorpropens:
Die Fraktionen 1 der Versuche 1 und 2 wurden durch 15 stündiges Einleiten eines schwachen Chlorstroms bei 80° chloriert. Die anschließende Destillation ergab eine

Versuch	Grignard-komponente	Eingesetzt. Heptachlor-propan	Molverhältn. G.V.:Hepta-chlorpropan	Fraktion
1	CH_3MgJ	57,1 gr.	2 : 1	1 2 3
2	CH_3MgJ	57,1 gr.	2 : 1	1 2 3
3	C_2H_5MgBr	57,1 gr.	2 : 1	1 2 3 4
4	C_2H_5MgBr	28,5 gr.	3 : 1	1 2
5	Ph-MgBr	57,1 gr	3 : 1	1 2 3 4 5
6	Ph-MgBr	28,5 gr.	2 : 1	1
	(bei -30° zugetropft; 3 Stdn. bei -30° weitergerührt)			2 3 4
7	i-C_3H_7MgBr	57,1 gr.	2 : 1	1
	(bei -35° zugetropft; 1 Std. bei -35° weitergerührt)			2 3

Kondensprodukte

Roh-ausbeute	Siedepunkt (d.gereinigten Substanz)	Refraktion	
28 gr.	66,5-68/10	n_D^{20}=1,5505	farbl.,flüss.
15 gr.	111-112/12	-	" "
2 gr.	Rückstand	-	braun, zersetzt
22 gr.	66,5-68/10	n_D^{20}=1,5505	farbl.,flüss.
16,5 gr.	111-112/12	-	" "
4,5 gr.	Rückstand	-	braun,zersetzt
17 gr.	66,9-67,2/12	n_D^{20}=1,5201	farbl.,flüss.
3 gr.	77-105/12	-	" "
18 gr.	106-116/12	-	" "
6 gr.	hochsied.	-	braun,zersetzt
14 gr.	67/12mm	n_D^{20}=1,5201	farbl.,flüss.
6 gr.	hochsied.	-	braun,zersetzt
6 gr.	132-139	n_D^{20}=1,5238	=Chlorbenzol
2 gr.	Zwischenlauf	-	farbl.,flüss.
25 gr.	66,6-66,9/12	n_D^{20}=1,5274	" "
33 gr.	Smp.70	-	=Diphenyl
10 gr.	Rückstand	-	verharzt
6 gr.	132-139	-	=Chlorbenzol
9 gr.	66-67/12	-	farbl.,flüss.
14 gr.	111-120/12	-	=Heptachlorprep.
11 gr.		-	=Diphenyl
34 gr.	67-72/11	n_D^{20}=1,5302	=Pentachlorprep.
6 gr.	82-90/11	-	farbl.,fl.,zers.
5 gr.	Rückstand	-	zersetzt

Flüssigkeit vom Kp. 110-113°/13 mm, die nach kurzer Zeit erstarrte (Smp.29°). Es hatte sich quantitativ 1-H-Heptachlorpropen gebildet.

b) Versuche zur Bromierung von 1-H-Pentachlorpropen-(2): Das benutzte Präparat hatte den Kp.193°; n_D^{20}=1,5346.

Versuch 1:
Das Pentachlorpropen wurde 5 Tage mit einem Bromüberschuß im Sonnenlicht stehen gelassen. Die Destillation ergab nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Versuch 2:
Das Pentachlorpropen wurde,mit der berechneten Menge Brom in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, bei Raumtemperatur mit Unterbrechungen insgesamt 180 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Das Pentachlorpropen wurde zum größten Teil unverändert zurückgewonnen.

Versuch 3:
Pentachlorpropen und Brom wurden ohne Lösungsmittel 50 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Es war keine Reaktion zu beobachten.

c) Ergebnis der Elementaranalysen:

Fraktion 1 aus Versuch 3:

C_5HCl_4 (207)	Ber.:	%C= 28,88	%H= 2,91	%Cl= 68,21	
C_3HCl_5 (214)	Ber.:	16,81	0,47	82,72	
	Gef.:	22,33	1,63	75,85	MG:190

Fraktion 3 aus Versuch 3:

$C_3H_2Cl_4$ (194)	Ber.:	%C= 21,03	%H= 1,12	%Cl= 78,84	
$C_3H_3Cl_5$ (145)	Ber.:	24,78	2,09	73,13	
	Gef.:	22,83	1,37	75,58	

d) Aus den hochsiedenden Fraktionen (4 bzw. 2) der Versuche 3 und 4 konnten im Hochvakuum 6 gr. eines gelben Öles herausdestilliert werden, das nach weiterer Reinigung bei 90-95°/0,1 mm siedete; n_D^{20}=1,528.

e) Versuche mit Benzaldehyd zum Nachweis von aktivem Wasserstoff:

Versuch 1:
Zu einer Lösung von 0,11 Mol Methylmagnesiumjodid in 100 ccm absolutem Äther wurde unter Rühren 0,1 Mol (28,5gr) 1-H-Heptachlorpropan in 200 ccm Äther bei -70° langsam zugetropft. Nachdem noch 1 1/2 Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt worden war, wurde bei -70° 0,1 Mol (10,6 gr.) frisch destillierten Benzaldehyds, der in 30 ccm Äther gelöst war, zugetropft. Es wurde noch 1/2 Stunde weitergerührt und nach Entfernung der Kühlung eine weitere Stunde. Nach der üblichen Aufarbeitung ließ sich mit Bisulfitlauge kein Aldehyd mehr ausfällen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde destilliert:
1) 10,5 gr. einer farblosen Flüssigkeit von Kp.90-100/12, die als α-PhenylÄthanol erkannt wurde.
2) 27 gr. unverändertes 1-H-Heptachlorpropan vom Kp. 105-117/12mm zurück.

Versuch 2:
Die Durchführung erfolgte wie oben; die Reaktionstemperatur betrug jedoch nur -25°. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde aus dem Aldehyd-Bisulfit-Produkt 9,5 gr. Benzaldehyd zurückgewonnen (Kp.63-65°/12).
Ferner wurde erhalten:
1) 8 gr. Pentachlorpropen vom Kp. 68-75°/12, das durch Chlorierung identifiziert wurde.
2) 16 gr. 1-H-Heptachlorpropan vom Kp. 108-118°/12

B) Versuche mit 1-H-Pentachlorpropen-(2)

1) Der Reaktionsablauf war, wenn auch weniger heftig, derselbe wie beim 1-H-Heptachlorpropan.

2) Die einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt: (Seite 36/37)

Versuch	Grignard-komponente	Eingesetz. Pentachlor-propen	Molverh. GV.:Pen-tachlorpr.	Akt.-Temp. (°)	Akt.-Dauer
1	C_2H_5MgBr zugetropft	42,9 gr.	2 : 1	30-35	3 h
2	C_2H_5MgBr zugetropft	85,8 gr.	4 : 1	30-35	3 h
3	i-C_3H_7MgBr zugetropft	42,9 gr.	1 : 1	-30	1 h
4	n-C_4H_9MgBr zugetropft	42,9 gr.	1 : 1	-35	1 h
5	n-C_4H_9MgBr	42,9 gr.	3 : 2	+35	1,5 h
6	n-C_4H_9MgBr zugetropft	-	1:1b.3:2	0 bis -10	3 h

Reaktionsprodukte

Prakt.	Rohausbeute	Siedepunkt (d.gereinigten Substanz)	Refraktion	
1	25 gr.	68-74/12mm	-	fbl.,fl.
2	2 gr.	41-86/0,1	-	gelbl.
3	9 gr.	90,9-91,9/0,07	n_D^{20}=1,5373	gelb,öl.
4	2 gr.	hochsied.	-	rot,ölig
5	5 gr.	Rückstand		
1	30 gr.	74,9-79,8/12	n_D^{20}=1,4991	fbl.,fl.
2	2 gr.	41-70/0,2	-	gelblich
3	14 gr.	80-110/0,2	-	gelb,öl.
4	8 gr.	>160/0,2	-	rot,öl.
5	12 gr.	Rückstand		
1	20 gr.	66-74/11	-	=Pentachlorpr.
2	10 gr.	80-83/11	n_D^{20}=1,504	fbl.,sers.
3	4 gr.	Rückstand		
1	38,5gr.	68-74/12	-	$=C_3HCl_5$
2	1 gr.	75-86/12	-	
3	2 gr.	Rückstand		
1	16 gr.	67-76/11	-	$=C_3HCl_5$
2	10 gr.	98-102/11	1,502-1,499	fbl.,fl.
3	15 gr.	höher sied.	-	

es wurde nur Fraktion von 85-115/11 isoliert.

3) Identifizierung der Reaktionsprodukte.

a) Ergebnis der Elementaranalysen:

Fraktion 3 aus Versuch 1:

$C_{10}H_{12}Cl_6$ (345)	Ber.:	%C= 34,81	%H= 3,51	%Cl= 61,66
	Gef.:	34,46	3,34	62,20

Fraktion 1 aus Versuch 2:

$C_9H_7Cl_3$ (173)	Ber.:	%C= 34,62	%H= 4,07
	Gef.:	32,46	3,78

b) Die isolierte Fraktion von Versuch 6 wurde durch Destillation weitergereinigt. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst wurde sie mit Brom reagieren lassen. Die Destillation ergab neben höher siedenden gelblichem Produkten und verharztem Rückstand unveränderte Substanz von größerer Feinheit (Kp.56 - 69°/0,2mm). Die daraus erhaltene analysenreine Substanz vom Kp. 52 - 53°/0,2mm bzw. 95,5 - 96,5°/12mm(n_D^{20}= 1,5012) ergab:

$C_7H_{10}Cl_4$ (236)	Ber.:	%C= 35,62	%H= 4,27	%Cl= 60,11
	Gef.:	34,96	4,54	60,30
		35,71	4,65	59,69

c) Die gereinigte Fraktion 2 aus Versuch 3 wurde mit der berechneten Menge methanolischer Natronlauge unter Kühlung versetzt. Unter Erwärmung schied sich Kochsalz ab. Nach der Aufarbeitung siedete das Reaktionsprodukt unter Zersetzung bei 140 - 145°/75mm. Es lieferte mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein gelbliches Öl.

d) Aus der Fraktion des Versuches 6 wurde eine weitere farblose Flüssigkeit angereichert, die bei 76°/0,4mm siedete; n_D^{20} =1,4590 - 1,4600

C) Versuche mit Schwefeltrichlorpropan

1) Der Reaktionsablauf war wie unter A) beschrieben.

2) Die einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt: (Seite 39/40)

Versuch	Grignard-komponente	Eingesetz. Heptachlor-propan	Molverh. GV.:Hep-tachlorpr.	Rkt.-Temp. (°)	Rkt.-Dauer
1	C_2H_5-Cl	57,1 gr.	2 : 1	+25	2 h
2	C_2H_5MgBr	57,1 gr.	4 : 1	+25	2 h
3	C_2H_5MgBr zugetropft	228,5 gr.	5 : 2	+25	3 h
4	C_2H_5MgBr zugetropft	57,1 gr.	2 : 1	-25 bis -15	2 h

Reaktionsprodukte

Frakt.	Rohaus-beute	Siedepunkt (d.gereinigten Substanz)	Refraktion	
1	7 gr.	62-80/12mm	-	fbl.,fl.
2	30 gr.	98-115/12	-	$\approx C_5HCl_7$
3	7 gr.	hochsied.	-	
1	13 gr.	69,1-70,5/12	n_D^{20}=1,5045	fbl.,fl.
2	23 gr.	50-125/0,15	-	braun,öl.
3	3,5gr.	Rückstand	-	verharzt
1	15 gr.	57,9-58,2/11	n_D^{20}=1,5175	fbl,fl,sers.
2	20 gr.	72,5-72,8/11	=1,5074	fbl,fl,sers.
3	50 gr.	74,5-75,5/0,08	=1,5265	gelb,fl.
4	20 gr.	90-120/0,1	-	orange,öl.
5	10 gr.	etwa 92/11	=1,522	fbl,fl,sers.
6	20 gr.	Rückstand	-	verharzt
1	6 gr.	59-61/10	n_D^{20}=1,517	fbl,fl,sers.
2	34 gr.	108-114/11	-	$\approx C_5HCl_7$
3	2 gr.	115-155/11	-	orange,öl.
4	7 gr.	160-180/11	-	orange,zäh
5	5 gr.	Rückstand	-	zersetzt

3) Identifizierung der Reaktionsprodukte.

a) Ergebnis der Elementaranalysen:

Fraktion 1 aus Versuch 2:

$C_7H_{11}Cl_5$ (272)	Ber.:	%C= 30,86	%H= 4,07	%Cl= 65,08	
	Gef.:	30,98	3,11	65,00	

Fraktion 1 aus Versuch 3:

$C_3H_2Cl_4$ (180)	Ber.:	%C= 20,03	%H= 1,12	%Cl= 78,85	
	Gef.:	21,57	1,99	75,95	

Fraktion 2 aus Versuch 3:

$C_3H_6Cl_4$ (208)	Ber.:	%C= 28,88	%H= 2,91	%Cl= 68,21	
	Gef.:	28,89	3,07	67,26	%G:20

Fraktion 3 aus Versuch 3:

$C_3H_7Cl_5$ (244)	Ber.:	%C= 24,57	%H= 2,89	%Cl= 72,54	
	Gef.:	25,56	3,02	71,12	%G:25

b) Aus der Fraktion 4 Versuch 3 kristallisierten nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank 3 gr. einer Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol in Form weißer Nadeln oder Blättchen vom Smp.145 -145,5° erhalten wurde:

$C_6H_4Cl_{10}$ (431)	Ber.:	%C= 16,73	%H= 0,92	%Cl= 82,35	
$C_6H_2Cl_{10}$ (429)	Ber.:	16,82	0,47	82,71	
	Gef.:	17,02	0,71	82,07	

c) Die Fraktion 1 Versuch 4 lieferte beim 10 stündigen Chlorieren bei 80° 2-H-Heptachlorpropan vom Kp.107-115/11:

d) Aus der Fraktion 4 Versuch 4 schieden sich etwa 2 gr. Kristalle ab, die aus Methanol umkristallisiert bei 144° schmelzen und mit den bei Versuch 3 isolierten identisch waren (Mischschmelzpunkt).

e) Die in Methanol gelösten Kristalle verbrauchten bei Raumtemperatur unter Abscheidung von Kaliumchlorid momentan zugetropfte methanolische Kalilauge. Nach der

üblichen Aufarbeitung blieben einige Tropfen Öl zurück, die bald erstarrten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die Kristalle bei 71°. Als Mischschmelzpunkt mit β-C_6Cl_6 (Smp. 72,5°) wurde 71,8° gefunden.

g) Versuche mit Hexachlorpropen:

1) Der Reaktionsablauf war wie unter A) beschrieben.

2) Die einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle aufgeführt: (Seite 43/44)

3) Identifizierung der Reaktionsprodukte.

a) Ergebnis der Elementaranalysen:

Fraktion 1 aus Versuch 4:

$C_{5-6}Cl_2$ (133) Ber.: %C= 43,19 %H= 5,80 %Cl= 51,01
Gef.: 43,91 5,56 50,78

Fraktion 2 aus Versuch 4:

$C_7H_{11}Cl_3$ (201) Ber.: %C= 41,72 %H= 5,50 %Cl= 52,78
Gef.: 41,93 5,36 52,33 MG:201

Fraktion 3 aus Versuch 4:

$C_{10}H_{14}Cl_4$ (276) Ber.: %C= 43,50 %H= 5,11 %Cl= 51,38
Gef.: 43,73 4,79 51,16

b) Die Fraktion 1 aus Versuch 2 wurde als Chlorbenzol identifiziert:

Theor.: Kp. 132° n_D^{20} = 1,5248 Mol.-Gew. 113,5
Gef.: 128° 1,5243 111

c) Bei Versuch 3 wurde das entstehende Gas durch eine mit Brom und Chloroform gefüllte Vorlage geleitet. Nach der Aufarbeitung wurden 4 gr. DibromÄthan erhalten:

Theor.: Kp. 131,6° n_D^{20} = 1,5379
Gef.: 128° 1,5340

Das Restgas wurde auf -70° gekühlt. Es bildete sich kein Kondensat.

Versuch	Grignard-Komponente	Eingesetz. Hexachlor-propen	Molverh. Gr.:Hexa-chlorpr.	Rkt.-Temp. (°)	Rkt.-Dauer
1	Ph-MgBr	62,2 gr.	6 : 1	+25	2 h
2	Ph-MgBr zugetropft	62,2 gr.	3 : 1	-20 bis +20	2 h
3	C_{2n-5} MgBr	124,4 gr	3 : 1	+25	2 h
4	C_6H_5MgBr	124,4 gr.	6 : 1	+25	2 h
5	CH_3MgJ zugetropft	88,8 gr.	2 : 0,9	-50	2 h
			3 : 1	-25 bis -1[illegible]	3 h

R e a k t i o n s p r o d u k t e

Frakt.	Rohausbeute	Siedepunkt (d.gereinigten Substanz)	Refraktion	
1	48 gr.	-	-	=Diphenyl
2	15 gr.	-	-	= " +rot,Öl.
3	80 gr.	Rückstand	-	verharzt
1	30 gr.	120/748 mm	n_D^{20}=1,5243	
2	13 gr.	-	-	=Diphenyl
3	44 gr.	Rückstand	-	verharzt
1	65 gr.	86-93/14	-	$=C_3HCl_6$
2	20 gr.	90-120/0,15	-	rotes Öl
1	Insgesamt	76,1-76,5/12	1,4908	fbl.,fl.
	87 gr.	98,0-98,7/13	1,5010	fbl.,fl.
	Fkt.-Prod	84,2-85,[illegible]/0,04	1,5317	orange,Öl.
1	85 gr.	84-88/11	-	$=C_3HCl_6$
2	1 gr.	90-130/11	-	-
3	2 gr.	120-130/0,1		
4	2 gr.	Rückstand	-	zersetzt
1	13 gr.	85-94/10	-	$=C_3HCl_6$
2	4 gr.	60-95/0,2		
3	14 gr.	106-140/0,2		rot,zäh
4	6 gr.	Rückstand		verharzt.

d) Die Fraktion 3 aus Versuch 5 erstarrte schon während der Destillation zu farblosen Kristallen, die aus Methanol umkristallisiert bei 181° schmolzen.

e) Die Fraktion 3 aus Versuch 6 erstarrte sofort zu einem roten Kristallbrei. Bei nochmaliger Destillation bei 0,2mm erstarrte die Fraktion von 100 - 120° zu rötlichen Kristallen, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Beim Abkühlen setzten sich auch rote Nädelchen aus, die aber bei gelindem Erwärmen wieder in Lösung gingen. Die erhaltenen weißen Kristalle (6 gr.) schmolzen nach weiterer Reinigung bei 182,8° und gaben mit γ-C_6Cl_8 keine Schmelzpunktsdepression.
Aus dem Rückstand ließ sich noch etwas rotes Öl (3 gr.) abdestillieren, das ebenfalls sofort erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhielt man rote verfilzte Nädelchen, die bei 153° schmolzen. Die mehrmals umkristallisierte Substanz (Smp.153,7°) gab mit Perchlorfulven keine Schmelzpunktsdepression.

f) Bei dem mit Hexachlorpropen verunreinigten Ansatz von Trichloracrylsäureäthylester mit Phenylmagnesiumbromid schieden sich aus dem Zwischenlauf von 100 - 130°/0,05 mm Kristalle aus, die viermal aus Methanol umkristallisiert bei 91,5-91,9° schmolzen:

C_6Cl_8 (265) Ber.: %C= 20,24 %H= - %Cl= 79,76
Gef.: 20,17 0,37 79,54

Der Mischschmelzpunkt mit 6-C_6Cl_8 vom Smp.91,5° betrug 91,4-91,7°

Die meisten der isolierten flüssigen Reaktionsprodukte sind relativ unbeständig. Selbst die unter Stickstoff eingeschmolzenen analysenreinen Präparate zersetzen sich beim längeren Aufbewahren unter HCl-Abspaltung und Dunkelfärbung.

B) Versuche mit Trichloressigsäureäthylester.

a) Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid.
Beim Zutropfen von 3/10 Mol Grignardlösung zu 2/10 Mol (= 40,8 gr.) Ester bei -40° schied sich aus der gelben Lösung ein weißer Niederschlag ab. Es wurde 1 Stunde bei -40° weitergerührt und dann innerhalb 2 Stunden auf -20° erwärmen lassen.
Aus 40,8 gr. Ester wurden nach der Aufarbeitung erhalten:
1) 8 gr. einer farblosen Flüssigkeit vom Kp.62-80°/14mm
2) 22 gr. unveränderter Ester vom Kp. 84-86°/14mm
3) 6 gr. verharzter Rückstand.
Aus der Fraktion 1 konnte in geringer Menge ein angenähert einheitliches Produkt vom Kp.57,6-58,3/10mm n_D^{20} = 1,5051 gewonnen werden.
$C_4H_5OCl_3$ (175) Ber.: %C= 27,69 %H= 1,75
Gef.: 28,45 2,12

b) Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid.
Die Grignardlösung wurde im Molverhältnis 3:1 bei -90° zugetropft. Anschließend wurde noch 1 1/2 Stunden bei -55° weitergerührt. Die bei der Aufarbeitung anfallende Flüssigkeit vom Kp. 85-100°/10 mm konnte auch durch mehrfach wiederholte Destillation nicht vom unveränderten Ester befreit werden.

c) Umsetzung mit n-butylmagnesiumbromid.
Die Reaktion wurde mit 2 Äquivalenten Grignardlösung bei -40° durchgeführt und durch 2 stündiges Weiterrühren zwischen -40 und -25° vervollständigt. Neben unverändertem Ester und etwas verharztem Rückstand wurde eine fast farblose, leicht ölige Flüssigkeit vom Kp. 70-85°/0,1 mm; n_D^{20}=1,496 erhalten, die sich nicht genügend reinigen ließ.

d) Umsetzungen mit Phenylmagnesiumbromid.

1) Die Grignardlösung wurde im Molverhältnis 2:1 bei -40 zugetropft. Anschließend wurde noch 1 1/2 Stunden

bei - 40 bis -30° weitergeführt.
Aus 40,8 gr. Ester wurden erhalten:
1) 8 gr. Chlorbenzol vom Kp. 33 - 40°/ 10mm
2) 9 gr. Ester von Kp. 71 - 75°/10mm zurück (=etwa 1/4)
3) 3 gr. Diphenyl von Kp. 70 - 72°/0,07mm
4) 10gr. einer blaß gelblichen, öligen Flüssigkeit von Kp. 75 - 85°/0,1mm
5) 5 gr. Zwischenlauf von Kp. 100 - 130°/0,09mm
6) 5 gr. orange-rotes, zähes Öl vom Kp. 135 - 160°/0,15mm
7) 10gr. verharzter Rückstand.
Die Fraktion 4 siedete nach Reinigung bei 78,6-79,0°/0,08mm n_D^{20}=1,5823.
$C_9H_5OCl_3$ (235,5) Ber.: %C= 45,90 %H= 2,14 %Cl= 45,17
Gef.: 46,11 2,30 45,20
Durch 3 stündige Chlorierung im Sonnenlicht bei Raumtemperatur entstand daraus ein festes Produkt, das aus Methanol in Form weißer Nadeln vom Smp. 82,5 -82,7° erhalten wurde. Die Substanz gab mit Perchloräthylphenylketon keine Schmelzpunktsdepression.

2) Ein weiterer mit der doppelten Menge Grignardlösung unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch ergab bei 61 gr. eingesetztem Ester:
1) 7 gr. Chlorbenzol vom Kp. 35 - 45°/12mm
2) 4 gr. Zwischenlauf vom Kp. 75 - 110°/12mm
3) 10gr. Diphenyl
4) 29 gr. Trichlorvinylphenylketon vom Kp.79 - 80°/0,08mm
5) 3 gr. Zwischenlauf vom Kp. 105-140°/0,15mm (gelb)
6) 15 gr. des gelb-orangen Öles vom Kp. 155 - 167°/0,25mm
7) 5 gr. eines roten, zähen Öles vom Kp. über 175°/0,4mm
8) 15 gr. bei der Destillation zersetzten Rückstand.
Die Fraktion 6 konnte durch mehrfache Destillation einigermaßen gereinigt werden: Kp. 138°/0,1mm; n_D^{20}=1,6218
$C_{15}H_{10}OCl_2$ (277) Ber.: %C= 65,04 %H= 3,64 %Cl= 25,60
Gef.: 63,56 4,06 27,35

Durch 5 stündige Chlorierung bei Raumtemperatur bildeten sich in Chloroformlösung Kristalle. Einige Male aus Benzin umkristallisiert besaß die farblose Substanz den Kap. 111,7 -112,2° (schwerlöslich in Chloroform und Methanol).

$C_{15}H_{10}OCl_4$ (348) Ber.: C= 51,77 H= 2,89 Cl= 40,75
Gef.: 51,90 3,05 40,55

F) Versuche mit Trichlorvinylphenylketon und Phenyl-MgBr.

1) Die Reaktion wurde mit der 4 fachen Menge Grignard-verbindung unter Zutropfen derselben bei -35° durchgeführt und durch 3 stündiges Weiterrühren zwischen -35 und -10° vervollständigt.
Aus 70,7 gr. Keton wurden erhalten:
1) 20 gr. Chlorbenzol vom Kp. 130 - 137°
2) 16 gr. Diphenyl vom Kp. 70 - 76°/0,2mm
3) 13 gr. gelb-rotes Öl vom Kp. 90 - 160°/0,2mm
4) 70 gr. verharzter Rückstand.

(Ein im gleichen Molverhältnis bei 0° durchgeführter Versuch ergab erwartungsgemäß nur harzige Produkte.)

2) Eine Wiederholung des Versuches 1 mit einem Molverhältnis Grignardverbindung zu Keton wie 3 : 2 lieferte bei Verwendung von 47,1 gr. Keton:
1) 5 gr. Chlorbenzol
2) 4 gr. Diphenyl
3) 20gr. Keton zurück
4) 9 gr. des gelben Öles vom Kp. 158 - 163°/0,2 mm
5) 6,5 gr. rotes, zähes Öl vom Kp. über 180°/0,3mm
6) 9 gr. bei der Destillation verkohlter Rückstand.
Die Fraktion 5 wurde erst durch Tempern mit etwas Aceton kristallin. Die orange-gelben Kristalle wurden mehrmals aus Benzin und Methanol umkristallisiert. Es resultierten zitronengelbe Würfel vom Kap. 88,5 - 89,5°.

$C_{21}H_{16}O$ (284) Ber.: C 88,69 H 5,67
Gef.: 88,27 5,66

Mit β-Phenylchalkon gab die Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

3) Bei weiteren Ansätzen, die nur zur Gewinnung des gelben Öles vom Kp. 158 - 165°/0,2mm dienten, wurden bessere Ausbeuten bei einem Molverhältnis 4 : 3 und Temperaturen von -45 bis -50° erzielt.

Q) Umsetzung von α,β-Dichlorchalkon mit Phenyl-MgBr:

Die Reaktion wurde durch Zutropfen der äquimolaren Menge Grignardverbindung bei -35° durchgeführt und innerhalb 4 Stunden bei Temperaturen zwischen -35 und -25° unter gelegentlichem Umschütteln beendet.
Aus 7 gr. Dichlorchalkon wurden erhalten:
1) 0,5 gr. vom Kp. 47 - 50°/0,4mm
2) 0,5 gr. Diphenyl vom Kp. 67 - 75°/0,3mm
3) 4 gr. α,β-Dichlorchalkon vom Kp. 136 - 143°/0,2mm
4) etwa 1 gr. über 180°/0,3mm siedendes rotes, zähes Öl
5) 2 gr. verharzter Rückstand.
Aus der Fraktion 4 wurden gelbe Kristalle vom Smp. 87 - 88° gewonnen.

R) Versuche zur Synthese von α,β-Dichlorchalkon:

1) Darstellung von Monochlorchalkon.
Aus dem nach "Org. Synth." [47]) aus Benzaldehyd und Acetophenon erhältlichem Chalkon wurde nach K.v.AUWERS und R.HÜGEL [41]) durch Chlorieren das Dichlorid dargestellt. Durch Dehydrochlorierung mit Kaliumacetat wurde dieses in das ebenfalls bekannte Monochlorchalkon übergeführt. Die Ausbeute konnte dabei durch 2 1/2 stündiges Rühren auf 94 % gesteigert werden. Das gelbliche Öl wurde durch zweimalige Destillation gereinigt. Kp. 156 -164°/0,35mm n_D^{20} = 1,6500. Nach einigen Tagen erstarrte die Substanz

zu gelblich-weißen Kristallen vom Smp. 42°. Diese gaben mit Phenylhydrazin die Pyrazolverbindung, die aus Methanol als gelbliches Pulver vom Smp. 137 - 138° erhalten wurde. (Smp. nach v.AUWERS 137 -138°). Das Monochlorchalkon wurde von alkoholischer Lauge nicht angegriffen.

2) Darstellung von Monochlorchalkondichlorid.

100 gr. Monochlorchalkon in 300 ccm Chloroform wurden bei Raumtemperatur chloriert. Die auftretende Reaktionswärme wurde durch Wasserkühlung abgeführt, das Einleiten bis zur Sättigung fortgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms - zu Schluß im Vakuum - blieb eine leicht gelbliche Kristallmasse zurück. Aus Äthanol umkristallisiert schmolzen die weißen Kristalle bei 96,5 - 97,5°. Die Ausbeute betrug 123 gr. = 99 % der Theorie.

Nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen die weißen Säulen bei 97,0 - 97,5°.

$C_{15}H_{11}OCl_3$ (321,5) Ber.: %Cl= 33,07 Gef.: %Cl= 34,48

3) Versuche zur Darstellung von α,β-Dichlorchalkon.

Das Chlorchalkondichlorid wurde wie bei der Darstellung des Monochlorchalkons mit Kaliumacetat in absolutem Äthanol gekocht; es wurde völlig unverändert zurückgewonnen.

Beim Kochen des Monochlorchalkondichlorids mit Dimethylanilin wurde nach der üblichen Aufarbeitung neben Harz lediglich eine geringe Menge gelben Öles vom Kp. 135 - 150°/0,2mm erhalten.

Mit methanolischer Natronlauge reagierte das Dichlorid in Aceton bei Zimmertemperatur unter Verbrauch der äquivalenten Menge und Abscheidung von Kochsalz momentan. Nach Abdampfen des Äthers blieb eine gelbliche Flüssigkeit zurück. Der bei der Destillation bleibende Rückstand erstarrte zu einer bräunlichen Schmiere, die auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkristallisiert weiße

Blättchen vom Smp. 121,5° lieferte, die mit Benzoesäure keine Depression gaben. Die Flüssigkeit wurde durch mehrfach wiederholte Destillation in zwei farblose Fraktionen getrennt:

1) Kp. 97,0 - 97,5°/13mm n_D^{20} = 1,5095

$C_8H_6Cl_2$ (173) Ber.: %C= 55,49 %H= 3,47 %Cl= 41,04
Gef.: 55,58 3,60 40,69

Die Substanz nimmt momentan Brom auf.

2) Kp. 81,0 - 81,5°/14mm n_D^{20} = 1,5170

$C_8H_8O_2$ (136) Ber.: %C= 70,59 %H= 5,88
Gef.: 70,39 5,94

Beim Verseifen mit 2 n Lauge entstand Benzoesäure.

I) Umsetzung von β-Chlorcholesterin mit Phenylmagnesiumbromid.

Die Reaktion wurde durch Zutropfen der äquimolaren Menge Grignardverbindung bei -40° durchgeführt und durch 3 stündiges Weiterrühren bei -45 bis -10° beendet. Nach der Aufarbeitung schieden sich aus der Ätherlösung weiße Kristallnadeln ab. Der Niederschlag wurde durch Einengen vermehrt. Die Kristalle vom Smp. 149° sind leicht in Chloroform und schwer in Äther löslich. Zweimal aus Benzol umkristallisiert schmelzen sie bei 148,5°.

$C_{21}H_{17}OCl$ (320) Ber.: %C= 78,61 %H= 5,30
Gef.: 78,03 5,43

Beim 2 1/2 stündigen Erhitzen der Substanz mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid im Bombenrohr auf 160 - 170° erhält man leicht bräunliche Kristalle, die auf Ton abgepreßt rein weiß werden. Einige Male aus Benzin oder n-Propanol umkristallisiert schmelzen die weißen Nadeln bei 198 - 199° unter Zersetzung.

$C_{21}H_{16}Cl_4$ (410) Ber.: %C= 61,47 %H= 3,94 %Cl= 34,59
Gef.: 61,68 3,66 34,70

K) Umsetzungen von α,β-Dichlorchalkon mit N-haltigen Reagenzien.

1) Dichlorchalkon wurde mit P h e n y l h y d r a z i n in Ätherlösung einige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab ein rotes Öl, das nicht erstarrte. Versuche in Eisessig bei Temperaturen von 80° (4 Stunden) bzw. 120° (1 - 4 Stunden) lieferten ebenfalls nur nichtkristallisierende Öle.

2) Das Dichlorchalkon wurde mit einem Überschuß von H y d r a z i n h y d r a t in alkoholischer Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur behandelt. Anschließend wurde die Lösung noch 3 Stunden gekocht und noch heiß bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich weiße Kristalle ab, die durch abwechselndes Umkristallisieren aus Benzol und Sublimieren bei 170°/0,1mm gereinigt wurden. Smp. 200 - 201°.

$C_{15}H_{11}N_2Cl$ (254,7) Ber.: %C= 70,73 %H= 4,35 %N= 11,00
Gef.: 71,37 4,69 12,12

3) Mit A n i l i n im Überschuß 7 Stunden auf 150° erwärmt gab das Dichlorchalkon nach der üblichen Aufarbeitung eine braune Kristallschmiere, aus der durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol gelbliche Plättchen erhalten wurden. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol und Sublimieren bei 140°/0,1mm wurde die Substanz schließlich in Form silbrig glänzender, weißer, verfilzter Nadeln vom Smp. 161,5 - 162,0° erhalten.

$C_{13}H_{11}NO$ (197) Ber.: %C= 79,18 %H= 5,59 %N= 7,11
Gef.: 78,79 5,68 6,99

Die Substanz färbte sich mit Kaliumchromat-Schwefelsäure violett und gab mit Benzanilid keine Depression.

V. Literaturverzeichnis.

1) O.R.FIESER, J.O.SIEGLE und E.P.McBEE:
J.Amer.Chem.Soc. 73, 6324-9 (1953)

2) E.T.McBEE, O.R.FIESER und J.F.HIGGINS:
J.Amer.Chem.Soc. 74, 1736 (1952)

3) K.N.Campbell, J.O.KNOBLOCH und B.K.CAMPBELL:
J.Amer.Chem.Soc. 72, 4580 (1950)

4) E.T.McBEE, O.R.FIESER und D.D.MEYER:
J.Amer.Chem.Soc. 77, 85-86 (1955)

5) P.M.DEAN und W.I.WOLF:
J.Amer.Chem.Soc. 58, 332 (1936)

6) H.GILMAN und R.K.ALBOTT:
J.org.Chem. 8, 224 (1943)

7) V.W.FLOUTZ:
J.Amer.Chem.Soc. 67, 1615 (1945)

8) V.W.FLOUTZ:
J.Amer.Chem.Soc. 68, 2490-1 (1946)

9) R.L.HUANG:
J.chem.Soc.(London) 1954, 2539-40

10) F.BERGMANN und A.KALMUS:
J.Amer.Chem.Soc. 76, 4137-40 (1954)

11) J.M.PEPPER und M.KULKA:
J.Amer.Chem.Soc. 72, 1417 (1950)

12) J.P.EDWARD und LEI WEI HSUN:
C.v. 191, 1460 (1930)

13) R.T.MORRISON und C.D.NUKAI:
Division of Org.Chem. of the Amer.Chem.Soc.April 1955

14) R.C.FUSON und W.E.ROSS:
J.Amer.Chem.Soc. 55, 720 (1933)

15) E.SPÄTH:
Monatshefte 34, 1965 (1913)

16) R.C.FUSON:
J.Amer.Chem.Soc. 48, 2681 (1926)

17) G.SANNA:
Rend.Sem.Fac.Sci.r.Univ.Cagliari 5, 76-81 (1935)

18) W.AWE und I.HEINECKE:
Experientia 6, 185 (1950)

19) R.BINAGHI:
Gazz.chim.ital. 51,II, 330-7 (1921)

20) R.BINAGHI:
Gazz.chim.Ital. 52 II, 132-8 (1922)

21) R.BINAGHI:
Gazz.chim.Ital. 53, 879-87 (1923)

22) O.R.KINNEY und W.L.SPLIETHOFF:
J.Amer.Chem.Soc. 71, 746-7 (1949)

23) R.BINAGHI:
Gazz.chim.Ital. 57, 669-75 (1927)

24) E.T.McBEE, J.F.HIGGINS und O.R.PIERCE:
J.Amer.Chem.Soc. 74,1387-90 (1952)

25) M.REBEK und G.MANDRINO:
Österr.Chem.Ztg. 41, 49-52 (1938)

26) G.BRÜCKNER:
Österr.Chem.Ztg. 41, 363 (1938)

27) M.REBEK und G.MANDRINO:
Österr.Chem.Ztg. 41, 363-4 (1938)

28) H.J.PRINS:
Rec.trav.chim. 65, 455 (1946)

29) H.J.PRINS:
J.pr. 89 (2), 418 (1914)

30) A.N.NESMEYANOV:
C.1953, 7515 (Russ.Lit.)

31) A.ROEDIG und E.DEGENER:
B. 86, 1473 (1953)

32) F.W.KORSCHAK und T.D.KOSARENKO:
C. 1952, 837 (Russ.Lit.)

33) G.WITTIG und H.WITT:
B. 74, 1474 (1941)

34) A.KALUZYNSKI und S.REUTER:
J.Amer.Chem.Soc. 75, 5126 (1953)

35) A.ROEDIG und G.VOSS u.E.KOCHINKE:
Ann. 580, 24-30 (1953)

36) H.J.PRINS:
J.pr. 89 (2), 421 (1914)

37) A.ROEDIG:
Experientia 4, 305 (1948)

38) A.ROEDIG und H.J.PECKER:
Ann. 597, 214-26 (1955)

39) W.EISENMANN:
Dissertation Würzburg (1956)

40) D.VORLÄNDER, C.SIEBERT und J.OSTERBURG:
B. 39, 1034 (1906)

41) K.v.AUWERS und R.HÖGEL:
J.pr. 141, 157-73 (1935)

42) M.GOMBERG und C.T.DAVIS:
B. 36, 3924 (1903)

43) P.TARRANT und D.A.WARNER:
J.Amer.Chem.Soc. 76, 1624 (1954)

44) F.C.WHITMORE und P.F.BREUER:
Org.Synth. II, 312

45) A.L.HENNE und E.C.LADD:
J.Amer.Chem.Soc. 60, 2494 (1938)

46) P.FRITSCH:
Ann. 297, 314 (1897)

47) H.T.CLARKE und R.P.LEAVITT:
Org.Synth. I, 71

L e b e n s l a u f

Am 14. März 1930 wurde ich als zweites Kind meiner Eltern Georg Artmeyer, Lehrer und Grete Artmeyer, geb. Schöller in Neustadt/Aisch geboren. Von 1936 - 1940 besuchte ich die Volksschule Neustadt/Aisch und trat anschließend in die dortige Oberschule über. 1946 setzte ich den unterbrochenen Schulbesuch fort und machte im Juni 1948 an der Oberrealschule Neustadt/Aisch das Abitur. Nach einem Semester an der Phil.-Theol. Hochschule Bamberg war ich ab SS 1949 an der Universität Würzburg immatrikuliert. Hier legte ich 1951 die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1953 die Diplom-Hauptprüfung für Chemie ab.

Ich habe mich noch an keiner anderen Universität um den Doktorgrad beworben.